

KAJIAN TEORITIS UNTUK MENENTUKAN CELAH ENERGI KOMPLEKS 8-HIDROKSIQUINOLIN TERKONJUGASI LOGAM BESI DENGAN MENGUNAKAN TEORI KERAPATAN FUNGSIONAL

A THEORETICAL STUDY TO DETERMINE BAND GAP OF 8-HYDROXYQUINOLINE COMPLEXES WITH IRON METAL BY USING DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Aldo Swaztyant Saputra dan I Gusti Made Sanjaya*

Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam

Universitas Negeri Surabaya, Jl. Ketintang, Surabaya, 60231

**e-mail: aldswaztyant@gmail.com*

Abstrak. Telah dilakukan kajian teoritis untuk menentukan celah energi dari senyawa kompleks 8-hidroksi quinolin terkonjugasi logam besi (Fe). Metode komputasi yang digunakan adalah secara *Ab-Initio* dengan menggunakan teori fungsional kerapatan (DFT) dengan basis set 6-31G*/B3LYP. Celah energi 8-hidroksi quinolin terkonjugasi logam Fe ditentukan melalui selisih antara energi HOMO dan LUMO, celah energi yang kecil atau mendekati 1 eV ($E_g \sim 1.1$ eV) akan mencerminkan kemudahan dalam proses terjadinya eksitasi elektron sehingga sifat kepekaannya terhadap cahaya (fotosensitivitas) akan cenderung lebih kuat, sehingga senyawa kompleks 8-hidroksi quinolin terkonjugasi logam Fe berpotensi menjadi detektor inframerah organik. Hasil penelitian menunjukkan celah energi 8-hidroksi quinolin terkonjugasi logam Fe adalah 1.090003 eV. Oleh karena itu senyawa kompleks Fe-8HQ berpotensi untuk dijadikan detektor (sensor) inframerah yang baik. Spektra Inframerah dari senyawa kompleks Fe-8HQ telah dipelajari pada wilayah panjang gelombang 3600-400 cm^{-1} dan itu menunjukkan bahwa kompleks Fe-8HQ telah terbentuk dengan semua puncak telah teramati. Dan spektra UV-Vis 8-hidroksi quinolin terkonjugasi logam besi memiliki panjang gelombang di daerah inframerah dengan panjang gelombang maksimum (λ_{max}) 1764.39 nm.

Kata Kunci: 8-hidroksi quinolin, *Ab-Initio*, DFT, HOMO, LUMO, celah energi

Abstract. The optical sensors theoretical characterization of 8-hydroxyquinoline complex compound conjugated with an iron metal (Fe) have performed. Density Functional Theory (DFT) with basis set 6-31G*/B3LYP was used in computational method. Band gap of conjugated 8-hydroxyquinoline with Fe metal is determined by the energy difference between the HOMO and LUMO, a small band gap or close to 1 eV ($E_g \sim 1.1$ eV) will reflect the ease of the process of excitation of electrons so that properties of its sensitivity to light (photosensitivity) will tend to be stronger, so that the complex compound conjugated 8-hydroxyquinoline with Fe are potential to become an organic infrared detectors. The result showed band gap of 8-hydroxyquinoline is 1.090003 eV. Therefore, Fe-8HQ complex compounds have the potential to be used as a good detector (sensor) infrared. The infrared spectra of Fe-8HQ complex compounds have been studied in the wavelength region 3600-400 cm^{-1} and it shows that the Fe-8HQ complex has been formed with all the peaks have been observed. The UV-Vis spectra show 8-hydroxyquinoline conjugated iron metal has a wavelength in the infrared region with the maximum wavelength (λ_{max}) 1764.39 nm.

Keywords: 8-hydroxyquinoline, DFT, HOMO, LUMO, band gap

PENDAHULUAN

Molekul organik merupakan molekul yang serbaguna yang banyak digunakan sebagai suatu perangkat atau material. Secara khusus, salah satu senyawa organik yaitu kompleks 8-hidroksi quinolin yang terkonjugasi dengan logam seperti tris (8-hidroksi quinolin)

aluminium (III), AlQ_3 , sudah digunakan selama beberapa dekade terakhir sebagai perangkat organik pemancar cahaya, *Organic Light Emitting Device* (OLED), mengingat stabilitas termal, mobilitas pembawa muatan yang memadai, dan efisiensi luminescence yang tinggi. Ada celah ~ 3 eV antara orbital

molekul tertinggi yang diduduki elektron (HOMO) dan energi orbital molekul terendah yang tidak diduduki elektron (LUMO), dan dimana *photoluminescence* dan *electroluminescence* dapat diamati. [1]. Material organik seperti molekul kecil yang menarik banyak perhatian sebagai kandidat untuk layar panel datar dan aplikasi sebagai semikonduktor [2].

Perangkat berbasis *Organic electroluminescent* (EL) pada bahan pemancar organik adalah salah satu sistem panel yang tipis dan memiliki layar datar yang ideal dan paling menjanjikan untuk generasi yang akan datang. Hal ini karena potensinya untuk menghasilkan emisi dari semua warna mulai dari biru menjadi merah karena berbagai pilihan bahan pemancar organik, yang tidak tersedia ketika anorganik *light-emitting diode* digunakan. Karena film tipisnya, ringan, respon cepat, sudut pandang lebar, kontras tinggi, penuh warna, dan dayanya rendah, OLEDs menunjukkan potensi yang tak terbatas untuk menjadi terdepan dalam hal teknologi panel layar datar dan mereka akan mampu bersaing dengan *Liquid Crystal Display* (LCD) untuk hal *display* di pasaran pada masa depan. Salah satu keuntungan dari OLED dibandingkan dengan teknologi tampilan yang lain adalah kemungkinan membuat penampilan yang lebih fleksibel[3].

Daya serap gelombang elektromagnetik yang besar dari senyawa organik terjadi bila senyawa tersebut memiliki celah energi (*band gap*) yang kecil. Karenanya, semikonduktor senyawa organik sangat potensial dipakai sebagai sensor inframerah organik maupun cahaya pada range spektra UV-Vis [4].

Sudah banyak kajian terhadap senyawa organik yang dikonjugasikan dengan logam terutama kajian terhadap senyawa organik 8-hidroxyquinolin seperti yang pernah dilakukan oleh Lorena [1] dimana karakterisasi sifat optis, magnetis, elektrokimia dan elektrik pada kompleks 8-hidroksiquinolin yang dikonjugasikan dengan Al(III), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), dan Zn(II) didapatkan hasil mengindikasikan bahwa elektron π yang terlokalisasi pada ligan tidak berinteraksi dengan elektron d pada logam. Ligan bebas bersifat elektroaktif hanya pada kondisi overpotensial yang sangat rendah dan sangat tinggi. Kecenderungan elektron berpindah dari tingkat 3d adalah beberapa kali lipat lebih

kecil dibandingkan pada tingkat orbital π^* dari kompleks Al dan Zn.

Terdapat pula yang mengkaji senyawa organik lain yaitu senyawa organik porfirin seperti yang telah dilakukan oleh Gawan [5] yaitu senyawa porfirin yang terkonjugasi atom Ca yang memiliki nilai celah energi sebesar 1.09555756 eV. Oleh karena itu, dapat diklasifikasikan bahwa Ca-Porfirin memiliki sifat fotosensitivitas yang kuat, sehingga berpotensi untuk dijadikan sensor inframerah yang baik.

Studi kali ini difokuskan untuk mempelajari karakter semikonduktor dari senyawa turunan kuinolin atau turunan kuinolinterkonjugasi logam sebagai bahan dasar dari sensor optik. Turunan kuinolin yang dipakai sebagai bahan dasar material semikonduktor tersebut adalah 8-hidroksiquinolin dan 8-hidroksiquinolin yang terkonjugasi logam besi. Senyawa organik 8-hidroksiquinolin mempunyai atom donor elektron yaitu O pada gugus OH dan N pada rantai sikliknya. Adanya donor elektron dari ligan memungkinkan terjadinya ikatan dengan atom pusat untuk membentuk kompleks [6]. Salah satu bagian yang berperan penting dalam sifat semikonduktor yang dimiliki 8-hidroksiquinolin terkonjugasi adalah jenis atom logam yang dikonjugasikan. Logam yang memiliki energi ionisasi kecil akan mudah melepaskan elektron pada saat dikonjugasikan dengan 8-hidroxyquinolin. Semakin mudah suatu atom melepaskan elektron, maka dapat menyebabkan sifat konduktivitasnya akan bertambah.

Besi mempunyai symbol Fe dan nomor atom 26, dan keberadaannya pada kerak bumi menempati posisi keempat terbesar, logam besitermasuk golongan transisi yang memiliki orbital d yang kosong hal ini memungkinkan dapat terjadinya transisi elektronik jika logam tersebut dikonjugasikan dengan 8-hidroksiquinolin, dan juga memiliki sifat yang mudah melepas elektron (energi ionisasi rendah), sehingga diharapkan menambah sifat semikonduktor 8-hidroksiquinolin.

Modeling senyawa menggunakan metode komputasi *Density Functional Theory* (DFT). Metode ini dipilih karena memodelkan sistem molekul dengan akurat dan memberikan data dalam tingkat mikroskopik yang berkorelasi signifikan dengan hasil eksperimen laboratorium. Metode DFT dapat menentukan

konformasi struktur senyawa 8-hidroksiquinolin terkonjugasi atom logam yang paling stabil, dengan proses komputasi yang lebih ringan dan nilai parameter sifat fisika – kimia yang dihasilkan sangat akurat. Sasaran utama dari teori fungsional kerapatan adalah menggantikan fungsi gelombang elektron banyak-partikel dengan kerapatan elektron sebagai besaran dasarnya [5].

METODE PENELITIAN

Perangkat Keras dan Lunak

Perhitungan dilakukan menggunakan komputer dengan spesifikasi prosesor Intel (R) Pentium(R)CPU B960 @2.20 GHz, RAM 4 GB dan *system type 32-bit operating system*. Perhitungan komputasi menggunakan sistem operasi *Windows 8 Enterprise dan Linux Ubuntu 12.04 LTS*, sedangkan untuk perangkat lunak digunakan Gabedit 2.4.0, NW-Chem 6.0, Avogadro 1.0.1 dan Spartan 14 V1.1.0. *Software* Gabedit 2.4.0 digunakan untuk membuat *input file* mpqc, selanjutnya NW-Chem digunakan untuk melakukan semua perhitungan komputasi molekul meliputi optimasi geometri dan perhitungan energi satu titik serta E_{HOMO} dan E_{LUMO} . Gabedit 2.4.0 dan Avogadro 1.0.1 digunakan untuk visualisasi molekul 3D, sedangkan Spartan 14 V1.1.0 untuk menampilkan orbital HOMO-LUMO dan spektrum Inframerah dan UV-Vis.

Prosedur penelitian

Pembuatan Model Awal

Untuk melakukan penelitian ini dibutuhkan struktur 3 dimensi dari 8-[hidroksiquinolin] dasar dan 8-hidroksiquinolin terkonjugasi atom besi (Fe) dengan bentuk serta konfigurasi yang tepat. Langkah pertama adalah memodelkan senyawa tersebut secara 2 dimensi, dan juga diambil informasi bentuk struktur 2 dimensi senyawa kompleks 8-hidroksiquinolin terkonjugasi logam dari literatur dan penelitian terdahulu [7].

Dari dasar gambar senyawa tersebut dibuat struktur 3 dimensi dengan menggunakan program Gabedit 2.4.0. Untuk mendapatkan konfigurasi yang tepat molekul 3D yang telah dibentuk di optimasi secara sederhana menggunakan software Avogadro sampai energi yang dihasilkan stabil yang menandakan molekul telah dalam keadaan stabilnya.

Dengan demikian, diperoleh konfigurasi yang benar dan tepat. Struktur yang sudah jadi tersebut disimpan dengan jenis file .mol. Selanjutnya digunakan sebagai senyawa awal pada penelitian ini.

Optimasi geometri

Langkah kedua adalah meminimisasi struktur dengan menjalankan optimasi geometri terhadap senyawa 8-hidroksiquinolin terkonjugasi hasil dari langkah pertama. Sebelum dilakukan optimasi geometri, terlebih dahulu dibuat pengaturan optimasi pada software NW-Chem, pertama dibuka file.mol yang sudah dibuat pada langkah pertama tadi, kemudian pada software NW-Chem pada pilihan *charge* diatur 2+ karena senyawa mengandung logam pusat yang bermuatan 2+.

Kemudian pada pilihan *spin multiplicity* diisi sesuai dengan atom logam yang dikonjugasikan, pada menu *job specification* pada pilihan *job metode* dipilih *single point energy* sedangkan pada *SCF Type* dan *SCF Convergence* diatur *default* karena selama proses perhitungan program NW-Chem yang akan melakukan pengaturan secara otomatis terhadap molekul yang uji, lalu pada *type of method* dipilih *Hatree-Fock using DFT* dan tipe yang digunakan yaitu *pople basis set* dengan *basis set* yang digunakan dipilih 6-31 G* lalu di pilih ok, setelah semua pengaturan telah selesai dipilih menu run pada toolbar Gabedit, selanjutnya, program NW-Chem 6.0 mulai melakukan kovergensi sampai diperoleh energi potensial permukaan minimum.

Penentuan Celah Energi (*band gap*)

Langkah selanjutnya yaitu menentukan celah energi. Celah energi merupakan selisih antara energi LUMO (E_{LUMO}) dengan energi HOMO (E_{HOMO}). HOMO adalah orbital tertinggi pada pita valensi yang ditempati elektron. Sedangkan LUMO adalah orbital terendah pada pita konduksi yang tidak ditempati elektron.

Perhitungan celah energi ini dilakukan baik untuk senyawa 8-hidroksiquinolin dasar maupun 8-hidroksiquinolin terkonjugasi logam Fe. Setelah itu dianalisis mengenai celah energi yang dihasilkan terhadap sifat fotosensitifitasnya, sehingga bahan tersebut mempunyai peluang untuk dikembangkan sebagai detektor cahaya organik atau sensor.

Penggambaran Spektra Inframerah dan UV-Vis

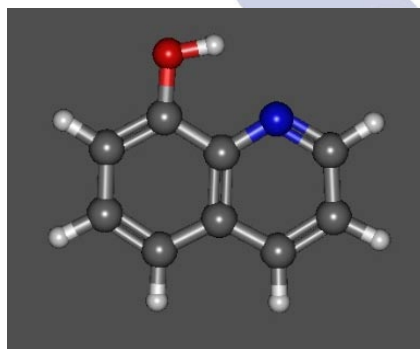
Langkah selanjutnya yaitu melakukan penggambaran spektra Inframerah (IR) dan UV-Vis terhadap senyawa 8-hidroksi quinolin dasar dan kompleks 8-hidroksi quinolin terkonjugasi logam besi (Fe) menggunakan program Spartan 14 V1.1.0. Pertama dibuka file Fe-8HQ dengan format.mol lalu pilih menu *calculation* dan pada menu *calculate* pilih *density functional/B3LYP/6-31G** dan di menu *compute* pilih IR dan UV-Vis lalu pilih *submit*, selanjutnya program Spartan 14 V1.1.0 mulai melakukan konvergensi sampai didapatkan spektra IR dan UV-Vis dari senyawa senyawa 8-hidroksi quinolin dasar dan kompleks 8-hidroksi quinolin terkonjugasi logam besi (Fe).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses Komputasi Senyawa

8-Hidroksi quinolin Terkonjugasi Logam

Pada penelitian ini telah dilakukan kajian analisis pengaruh konjugasi logam terhadap celah energi (*band gap energy*) 8-hidroksi quinolin. Celah energi (*band gap energy*) dihitung menggunakan data energi HOMO-LUMO hasil optimasi geometri 8-hidroksi quinolin terkonjugasi logam. Sebelumnya telah dilakukan pemodelan molekul, konvergensi struktur, proses optimasi geometri dan perhitungan energi satu titik. Pemodelan molekul dilakukan menggunakan software Gabedit 2.4.0. Sebagai contoh adalah pada struktur molekul 8-hidroksi quinolin dasar, ditampilkan pada gambar 1 dibawah ini.



Gambar 1. Pemodelan Senyawa 8-Hidroksi quinolin Dasar Menggunakan Software Gabedit 2.4.0

Setelah dilakukan pemodelan sebagai data awal untuk komputasi, molekul 8-

hidroksi quinolin terkonjugasi dioptimasi dengan menggunakan metode *density functional theory* (DFT) untuk mendapatkan struktur paling stabil dengan tingkat energi minimum yang juga dilakukan perhitungan energi satu titik (*single point energy calculation*) untuk mengoptimasi fungsi gelombang sehingga didapatkan tingkat energi yang lebih minimum dibanding energi hasil optimasi geometri. Selanjutnya, dilakukan tahapan yang sama terhadap beberapa molekul 8-hidroksi quinolin terkonjugasi logam. Sebelum melakukan langkah-langkah di atas, terlebih dahulu ditentukan metode DFT dan set basis yang akan digunakan.

Metode DFT yang digunakan dalam penelitian ini menggunakan fungsional *hybrid* (B3LYP). Fungsional *hybrid* (B3LYP) adalah metode yang mengkombinasikan perkiraan Hartree-Fock dengan pertukaran energi dan perkiraan DFT dengan pertukaran energi, semuanya dikombinasikan dalam fungsional yang meliputi korelasi elektron. Fungsional tersebut digunakan karena senyawa yang diprediksi sifat dan struktur elektroniknya merupakan senyawa organik yang mengandung logam.

Set basis yang digunakan adalah 6-31G* karena berdasarkan literatur yang ada, set basis ini telah sukses dalam memodelkan senyawa organik 8-hidroksi quinolin yang membentuk kompleks dengan Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , dan Zn^{2+} [1]. Notasi 6-31G* menandakan di dalam set basis ini terdapat enam fungsi Gaussian yang mewakili orbital ini, tiga fungsi Gaussian untuk orbital elektron valensi bagian yang berkontraksi, dan satu untuk bagian yang berdifusi. Notasi (*) menunjukkan fungsi polarisasi pada atom non hidrogen (dalam senyawa di atas adalah atom C, N dan O).

Berdasarkan hasil optimasi dengan metode DFT dan set basis yang digunakan, maka diperoleh data panjang ikatan, sudut ikatan, dan total *SCF energy*. Panjang ikatan (Å) Fe-N (37-1), dan Fe-O (37-11), C-C (3-2), N-C (1-2) dan O-C (11-9) secara berurutan adalah 1.16955, 1.8645, 1.40031, 1.35087 dan 1.37689. Sementara itu, sudut ikatan (°) N-Fe-O (1-37-11), N-Fe-N (1-37-12), dan O-Fe-O (11-37-22) secara berurutan adalah 114.19, 107.18, dan 107.86. Untuk total *SCF energy* sebesar -2217.3862083 Hartree.

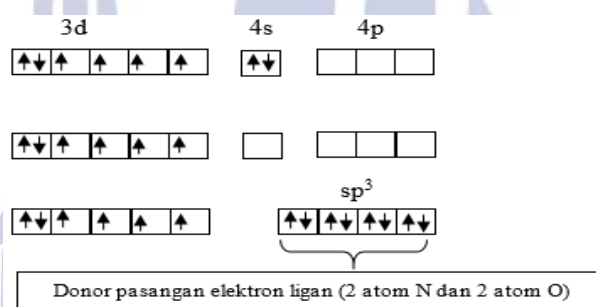
Senyawa kompleks terbentuk dari interaksi atom pusat sebagai asam Lewis dan

ligan sebagai basa Lewis atau interaksi yang didasarkan pada teori HSAB (*Hard and soft acid and bases*) [8]. 8-hidroksiquinolin terkonjugasi Fe adalah termasuk senyawa kompleks, dimana terbentuk ikatan antara logam besi (Fe) dengan Nitrogen (N) yang memiliki panjang ikatan pada rentang 1-2 Å dan ikatan antara logam besi (Fe) dengan oksigen (O) yang memiliki panjang juga berkisar 1-2 Å. Logam Fe sebagai atom pusat dan berdasarkan teori HSAB termasuk dalam kelompok "*Hard*", sementara itu ligan dari senyawa kompleks tersebut adalah 8-hidroksiquinolin dengan atom Nitrogen (N) dan oksigen (O) sebagai sumber basanya.

Konfigurasi elektron logam Fe:

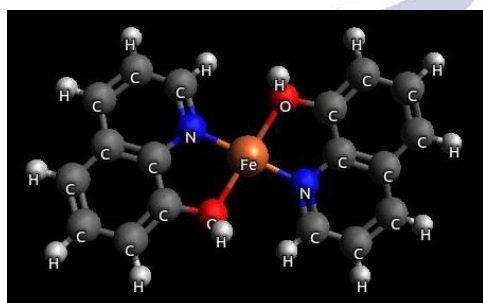
Konfigurasi electron ion Fe^{2+} :

Konfigurasi Fe-8HQ:



Gambar 2. Pembentukan Ikatan Kompleks Fe-8HQ Berdasarkan Teori Ikatan Valensi (VBT)

Pembentukan ikatan melibatkan beberapa tahapan, meliputi promosi elektron; pembentukan orbital hibrida; dan pembentukan ikatan antara logam dengan ligan melalui overlap antara orbital hibrida logam yang kosong dengan orbital ligan yang berisi pasangan elektron bebas. Orbital ikatan yang terbentuk berdasarkan teori ikatan valensi (VBT) adalah sp^3 , sehingga bentuk geometri senyawa kompleks Fe-8HQ adalah tetrahedral (109.5°).



Gambar 3. Visualisasi Model Molekul Fe-8HQ Menggunakan Software Avogadro

Teori HSAB tersebut berkaitan erat dalam menjelaskan ikatan kovalen dan kovalen koordinasi, kecenderungan ikatan yang terbentuk adalah ikatan kovalen dan kovalen koordinasi, hal ini disebabkan adanya orbital kosong pada atom besi sehingga pasangan elektron yang dimiliki oleh atom nitrogen dan oksigen pada ligan 8-hidroksiquinolin akan menempati orbital kosong tersebut untuk membentuk ikatan kovalen koordinasi. Pembentukan ikatan pada senyawa kompleks dapat dijelaskan melalui teori ikatan valensi (VBT), orbital molekul, dan/atau teori medan ligan. Menurut teori ikatan valensi (VBT) adalah sebagai berikut:

Sudut ikatan berpengaruh dalam distribusi elektron pada suatu molekul dan fleksibilitas molekul, hal tersebut juga terjadi pada molekul 8-hidroksiquinolin yang dikonjugasikan dengan logam Fe. Sudut ikatan adalah sudut yang terbentuk oleh atom pusat dengan dua atom di sekelilingnya. Semakin besar sudut yang dibentuk oleh atom-atom (semakin linier) maka semakin kurang fleksibel molekul yang terbentuk. Hal ini disebabkan oleh distribusi muatan elektron yang tersebar merata. Oleh karena itu, molekul Fe-8HQ memiliki tingkat fleksibilitas yang cukup tinggi sehingga memungkinkan untuk dibentuk sangat tipis sebagai bahan semikonduktor. Kation logam besar akan lebih stabil membentuk kompleks daripada kation logam kecil, hal ini disebabkan karena kation logam besar mempunyai bilangan koordinasi yang besar daripada kation logam kecil sehingga akan lebih mampu menampung donor atom oksigen. Sedangkan donor atom nitrogen netral memberikan pengaruh terbalik dengan pengaruh donor atom oksigen netral yaitu kation logam kecil akan lebih stabil membentuk kompleks daripada kation logam besar.

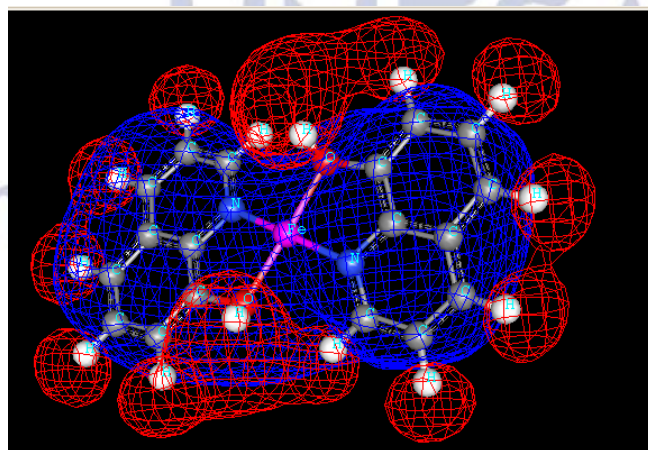
Data kerapatan elektron senyawa kompleks Fe-8HQ ditunjukkan pada tabel 1. Kerapatan elektron merupakan daerah atau ruang dimana elektron dapat ditemukan atau bisa dikatakan kebolehjadian ditemukannya elektron dalam suatu molekul. Kerapatan senyawa kompleks 8-hidroksi-quinolin yang dikonjugasikan dengan logam Fe terlihat jelas di area interaksi antara logam pusat dengan atom-atom nitrogen dan oksigen (warna biru).

Di gambar 4 ditunjukkan warna “merah” merupakan harga negatif dari potensial elektrostatik, sedangkan warna “biru” merupakan harga positif dari potensial elektrostatik, yang menunjukkan bahwa warna merah membatasi daerah dengan kelebihan muatan negatif dan warna biru membatasi daerah dengan muatan positif. Peta potensial elektrostatik mengandung informasi tentang distribusi dari muatan dalam molekul. Peta potensial elektrostatik juga memberikan informasi tentang delokalisasi muatan [9]. Pada gambar 4 menunjukkan kerapatan elektron dari kompleks Fe-8HQ, rapat muatan positif

(biru) lebih meruah di daerah atom pusat yang berikatan secara kovalen koordinasi dengan atom N dan atom O dari ligan 8-hidroksi-quinolin yang merupakan ligan bidentat, hal ini disebabkan adanya jembatan penghubung antar muatan positif yaitu logam Fe. Kompleks Fe-8HQ merupakan kompleks yang stabil dikarenakan memiliki ligan yang berukuran besar yang cenderung akan mengkoordinasi atom pusat yang sama sehingga akan menghasilkan kompleks yang lebih sempit atau lebih rapat. Adanya logam pusat akan menambah rapat muatan positif dan ligan yang juga besar akan memberikan efek tolakan yang sama besar sehingga dapat menyebabkan kompleks ini akan stabil.

Tabel 1. Kerapatan Elektron Kompleks Fe-8HQ

Senyawa kompleks	Kerapatan elektron		
	Sumbu-X	Sumbu-Y	Sumbu-Z
Fe-8HQ	708 points	896 points	802 points
	12392 cycles	10404 cycles	3342 cycles



Gambar 4. Visualisasi ESP-Surface kompleks Fe-8HQ menggunakan software Ghemical

Kajian Celah Energi 8-Hidroksiquinolin Terkonjugasi Logam

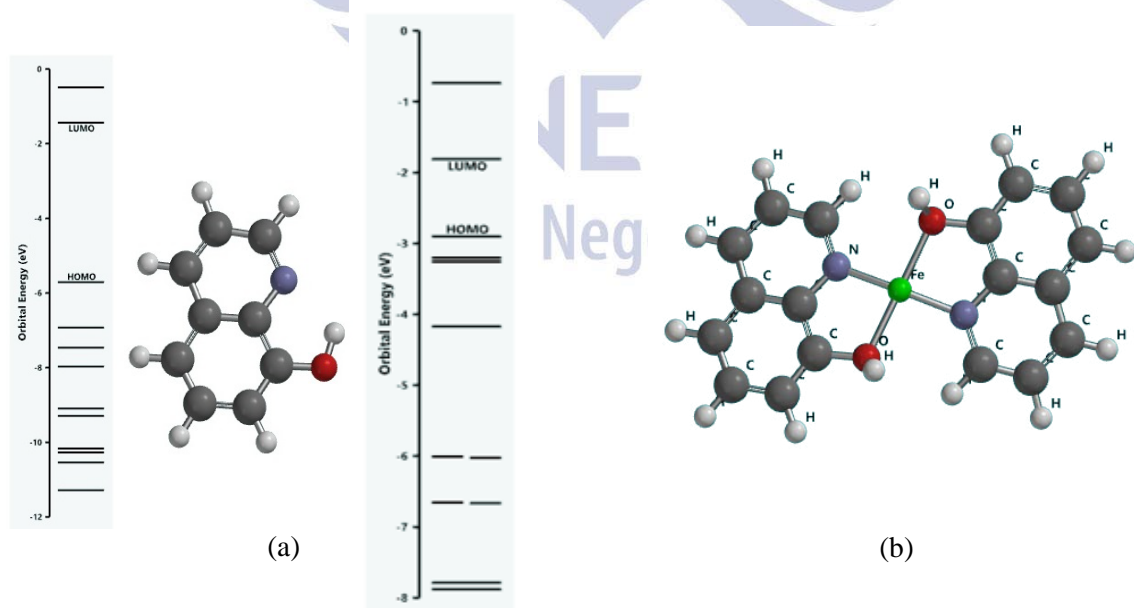
Tabel 2. Celah energi 8-hidroksiquinolin terkonjugasi logam besi

Senyawa kompleks	Energi HOMO-LUMO (Hartree)		Celah energi (eV)
	Energi HOMO	Energi LUMO	
8-hidroksiquinolin	-0.209833	-0.052917	4.269998
Fe-8HQ	-0.106570	-0.066514	1.090003

Dari tabel 1, terlihat bahwa dengan dikonjugasikannya logam besi (Fe) pada kompleks 8-hidroksiquinolin mampu secara signifikan menurunkan nilai celah energi hingga mendekati 1,1 eV. Selisih energi orbital HOMO-LUMO sebesar 1.1 eV ini akan mencerminkan kemudahan dalam proses terjadinya eksitasi elektron sehingga sifat kepekaannya terhadap cahaya (fotosensitivitas) akan cenderung lebih kuat. Oleh karena itu, dapat diklasifikasikan bahwa Fe-8HQ memiliki sifat fotosensitivitas yang lebih kuat dibandingkan 8-hidroksiquinolin dasar dan dapat digunakan sebagai sensor cahaya yang baik. Pada suhu rendah, semikonduktor akan berperilaku seperti isolator, begitupun sebaliknya. Oleh karena itu, jika kompleks 8-hidroksiquinolin terkonjugasi logam Fe dikenai energi (panas) lebih dari 0 °K akan mengalami perubahan perilaku elektron, elektron-elektron tersebut dapat bergerak atau berpindah menuju ke daerah pita konduksi sehingga material

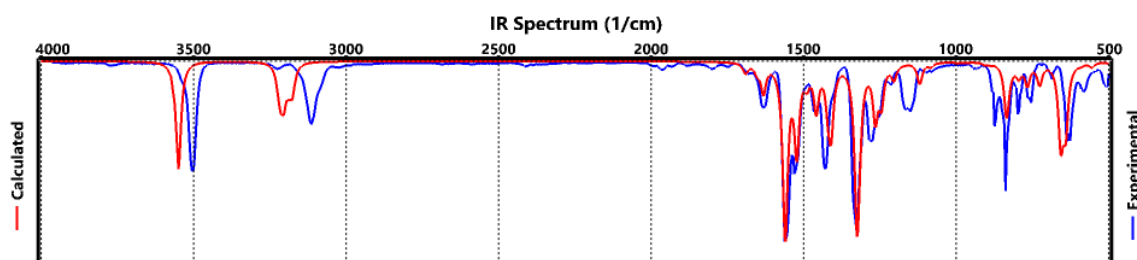
semikonduktor akan menjadi bersifat konduktor.

Penurunan celah energi tersebut berhubungan dengan penyempitan jarak antara pita valensi dengan pita konduksi yang ditunjukkan dengan model celah energi pada gambar 2. Pita valensi ditunjukkan dengan pengisian tumpukan orbital-orbital pada kelompok HOMO dan pita konduksi ditunjukkan dengan tumpukan orbital-orbital pada kelompok LUMO. Hal ini dapat diperjelas dengan struktur pita energi dari hasil komputasi Quinoline dan contoh hasil komputasi Metal-Quinoline yang diwakilkan oleh Mg-Quinoline seperti ditunjukkan dengan gambar 5.

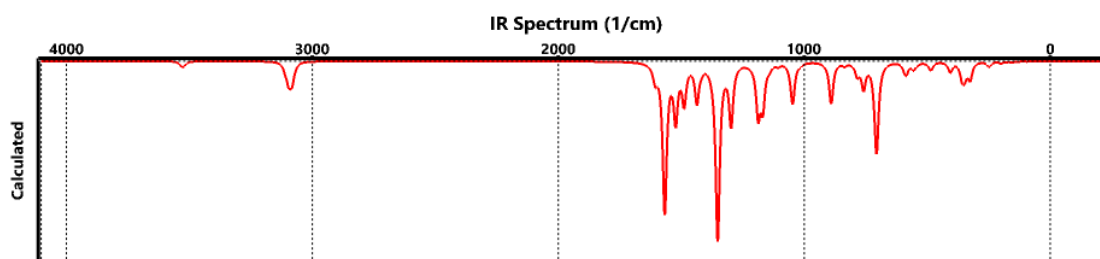


Gambar 5. (a) diagram pita energi 8-hidroksiquinolin dasar, (b) diagram pita energi Fe-8HQ

Kajian Spektra Inframerah (IR) Senyawa 8-Hidroksiquinolin Dasar dan Kompleks 8-Hidroksiquinolin Terkonjugasi Logam Besi



Gambar 6. Spektra IR 8-hidroksiquinolin dasar



Gambar 7. Spektra IR Fe-8HQ

Tabel 3. Data IR 8-Hidroksiquinolin dan 8-Hidroksiquinolin Terkonjugasi Logam Besi

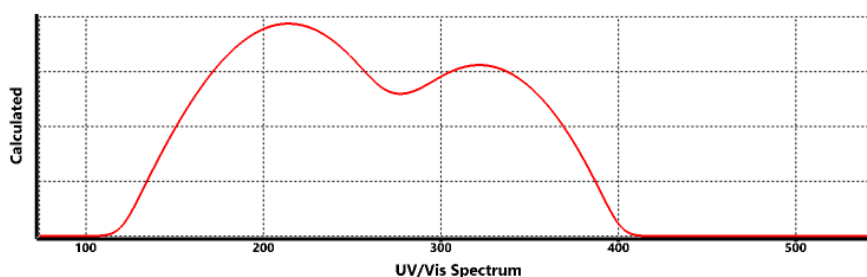
Senyawa Kompleks	Serapan (cm^{-1})					
	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-O}}$	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-O}}$
8-hidroksiquinolin	3550	1522	1265	1083	-	-
Fe-8HQ	3531	1567	1295	1047	431	582

Visualisasi menunjukkan hasil komputasi bersifat akurat karena hasil tersebut sangat mirip dengan standar. Pada gambar 6 ditunjukkan perbandingan hasil komputasi serapan inframerah 8-hidroksiquinolin dengan standar serapan inframerah dari standar 8-hidroksiquinolin yang dihasilkan secara eksperimental. Sehingga dapat dikatakan metode komputasi sudah berhasil dalam menggambarkan spektra inframerah untuk senyawa uji. Senyawa organik dapat menyerap radiasi elektromagnetik pada daerah inframerah. Radiasi inframerah tidak mempunyai energi yang cukup untuk mengeksitasi elektron tetapi dapat menyebabkan senyawa organik mengalami rotasi dan vibrasi tereksitasi [5].

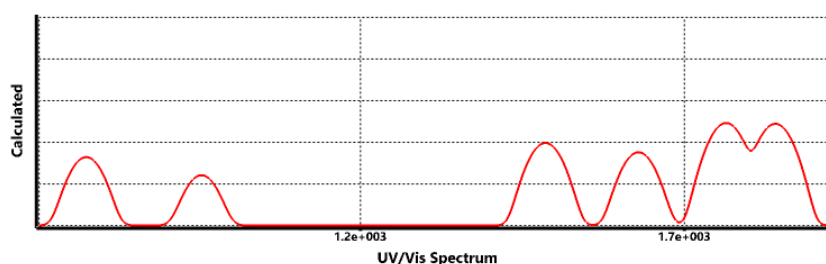
Pita-pita khas yang teramati dalam spektrum senyawaan 8-hidroksiquinolin dihasilkan oleh vibrasi ulur OH ($\nu_{\text{O-H}}$: 3550 cm^{-1}), vibrasi ulur aromatik C=N ($\nu_{\text{C=N}}$: 1522 cm^{-1}), vibrasi ulur aromatik C-N ($\nu_{\text{C-N}}$: 1265 cm^{-1}) dan vibrasi ulur fenol C-O ($\nu_{\text{C-O}}$: 1083 cm^{-1}) sedangkan untuk spektrum senyawa kompleks 8-hidroksiquinolin terkonjugasi logam besi (Fe) mempunyai pita khas yang dihasilkan dari vibrasi M-N (logam-nitrogen) ($\nu_{\text{M-N}}$: 431 cm^{-1}) dan M-O (logam-oksigen) ($\nu_{\text{M-O}}$: 582 cm^{-1}).

Interaksi radiasi inframerah dengan senyawa kompleks 8HQ terkonjugasi logam tidak menyebabkan terjadinya perubahan senyawa kompleks tersebut, akan tetapi hanya menyebabkan transisi elektronik dalam senyawa kompleks tersebut.

Kajian Spektra UV-Vis Senyawa 8-Hidroksiquinolin Dasar dan Kompleks 8-Hidroksiquinolin Terkonjugasi Logam Besi



Gambar 8. Spektra UV-Vis 8-hidroksiquinolin dasar



Gambar 9. Spektra UV-Vis Fe-8HQ

Tabel 4. Data UV-Vis 8-Hidroksiquinolin dan 8-Hidroksiquinolin Terkonjugasi Logam Besi

Senyawa Kompleks	Panjang Gelombang Maximum.
	λ_{\max} (nm)
8-hidroksiquinolin	214.39
Fe-8HQ	1764.39

Molekul-molekul yang memerlukan lebih banyak energi untuk promosi elektron akan menyerap cahaya pada panjang gelombang yang lebih pendek. Molekul yang menyerap energi lebih sedikit akan menyerap cahaya pada panjang gelombang yang lebih panjang. Senyawa yang menyerap cahaya dalam daerah tampak memiliki elektron yang lebih mudah dipromosikan daripada senyawa yang menyerap cahaya pada panjang gelombang UV yang lebih pendek [11].

Dari gambar 8 dan 9 didapatkan data bahwa 8-hidroksiquinolin menunjukkan serapan pada daerah panjang gelombang ultraviolet sampai violet dengan panjang gelombang maksimum, $\lambda_{\max} = 214.39$ nm. Fe-8HQ mempunyai serapan pada daerah inframerah dengan panjang gelombang maksimum $\lambda_{\max} = 1764.39$ nm.

Fotosensitifitas dari turunan kuinolin yaitu 8-hidroksiquinolin bergeser dari daerah cahaya ultraviolet menuju daerah cahaya tampak sampai inframerah karena adanya logam besi yang terkonjugasi pada kompleks 8-hidroksiquinolin. Hal ini menunjukkan bahwa kompleks Fe-8HQ bekerja dengan baik pada daerah inframerah.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan

Celah energi dari 8-hidroksiquinolin terkonjugasi logam besi (Fe) adalah 1.090003 eV. Oleh karena itu, dapat diklasifikasikan bahwa Fe-8HQ memiliki sifat fotosensitivitas yang lebih kuat, sehingga kompleks Fe-8HQ berpotensi untuk dijadikan detektor (sensor) inframerah yang baik. Pita – pita khas yang

teramati dalam spektrum senyawaan 8-hidroksi-quinolin dihasilkan oleh vibrasi ulur OH ($\nu_{\text{O-H}}$: 3550 cm^{-1}), vibrasi ulur aromatik C=N ($\nu_{\text{C=N}}$: 1522 cm^{-1}), vibrasi ulur aromatik C-N ($\nu_{\text{C-N}}$: 1265 cm^{-1}) dan vibrasi ulur fenol C-O ($\nu_{\text{C-O}}$: 1083 cm^{-1}) sedangkan untuk spektrum senyawa kompleks 8-hidroksi-quinolin terkonjugasi logam besi (Fe) mempunyai pita khas yang dihasilkan dari vibrasi M-N (logam-nitrogen) ($\nu_{\text{M-N}}$: 431 cm^{-1}) dan M-O (logam-oksigen) ($\nu_{\text{M-O}}$: 582 cm^{-1}), sedangkan panjang gelombang maksimum yang dihasilkan dari spektra UV-Vis untuk 8-hidroksi-quinolin dan 8-hidroksi-quinolin terkonjugasi logam besi adalah : 8HQ dasar (214.39 nm), Fe-8HQ (1764.39 nm).

Saran

Perlu dilakukan analisis lebih lanjut untuk karakterisasi senyawa organik terutama turunan senyawa kuinolin lainnya dan juga perlu dikaji ulang mengenai basis set yang digunakan sehingga bisa didapatkan hasil yang memiliki tingkat keakuratan yang lebih tinggi lagi.

DAFTAR PUSTAKA

1. Monzon, Lorena M. A., Franklyn Burke., J. M. D. Coey. 2011. Optical, Magnetic, Electrochemical, and Electrical Properties of 8-Hydroxyquinoline-Based Complex with Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} . *J. Phys. Chem. C*. 2011, 115, 9182-9192
2. Roy, V.A.L., R. B. Pode. 2002. Optical Studies of Doped Aluminium Tris (8-Hydroxy quinoline) Thin Films. *Thin Solid Films* 417 (2002) 180-182
3. Bawankar, et al. 2012. Study of Mg Metal Complex with 8-Hydroxyquinoline in PMMA Matrix. *International Journal of Knowledge Engineering*, Volume 3, Issue 1, 2012, pp,-146-147
4. Pedersen, T.G.. 2004. Density - functional-based tight-binding calculation of excitons in conjugated polymers. *Physical Review*, B 69 075207 (2004)
5. Pamungkas, Gwang., I Gusti Made Sanjaya. Kajian Teoritis Untuk menentukan Celah Energi Porfirin Terkonjugasi Logam Kalsium Menggunakan Teori Fungsional Kerapatan (DFT). *UNESA Journal of Chemistry* Vol. 2, No.1, Januari 2013
6. Agustina, Laelatri., Suhartana, dan Sriatun. 2013. Sintesis dan Karakterisasi Senyawa Kompleks Cu(II)-8-Hidroksikuinolin dan Co(II)-8-hidroksikuinolin. *Chem Info*, Vol 1, No. 1, Hal 150-155, 2013
7. Nunez-Zarur, Fransisco., Ricardo Vivas-Reyes. 2007. *Ab-Initio* Study of Luminescent Substitued 8-Hydroxyquinoline Metal Complexes with Application in Organic Light Emitting Diodes. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 850 (2008) 127-134
8. Huheey J E. 1978. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. 2nd ed. New York, Harper & Row Publisher
9. Dwi Pranowo, Harno. 2002. *Pengantar Kimia Komputasi Austrian-Indonesian Centre for Computational Chemistry (AIC)*. Yogyakarta: Kimia FMIPA UGM
10. Morsi., El Helbawy. 1985. Vibration Spectra of Some Solid 8-Hidroxyquinoline Metal Complexes in Correlation with Their Coordination Bond Length and Type of Metal Ion. *Proc. Indian natn. Sci. Acad.*, 51, A, No.6, 1985, pp. 959-964.
11. Anonim. 2007. *Modul Kuliah Spektroskopi*. Yogyakarta:Fakultas Farmasi Universitas Sanata Dharma